N° d'enregistrement
au C.N.R.S.:
A.O.6568

Article extrait

de la

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Paul RIBOUD

pour obtenir
le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Relations de phases dans les systèmes $CaO-P_2O_5-H_2O$ et $CaO-P_2O_5$ - oxyde de fer - H_2O à haute température; Stabilité des phases à structure d'apatite.

Soutenue le 8 février 1972 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. BENARD	Président
	R. COLLONGUES	Examinateurs
	G. MONTEL	
	P. KOZAKEVITCH	
	M. OLETTE	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549217_0030

Ann. Chim., 1973, t. 8, p. 381 à 390

MÉMOIRES DE THÈSES

INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDÉRURGIE FRANÇAISE
Station d'essais. F 57210 Maizières-les-Metz

COMPOSITION ET STABILITÉ DES PHASES A STRUCTURE D'APATITE DANS LE SYSTÈME CaO-P_2O_5-OXYDE DE FER-H_2O A HAUTE TEMPÉRATURE (*)

Par

P. V. RIBOUD

RÉSUMÉ

Des études expérimentales ont été menées au-dessus de 1 000° C dans le système $CaO - P_2O_5 - H_2O$ de façon à mieux comprendre les relations de stabilité de l'hydroxyapatite et les conditions de formation des phases à structure d'apatite dans les laitiers phosphatés d'aciérie.

Les températures de décomposition de l'hydroxyapatite et du phosphate tétracalcique ont été déterminées, sous pression totale de 1 atmosphère, en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau. Ce dernier paramètre fixe également la teneur en eau de l'hydroxyapatite dans son domaine de stabilité. La teneur minimale en eau trouvée au-dessus de 1 100° C correspond à la formule :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,8}O_{0,6}\square_{0,6}$$

Les cristaux d'apatite formés à haute température, en particulier dans les laitiers d'aciérie, peuvent contenir jusqu'à 4 p. 100 d'oxyde de fer dans le réseau. L'état d'oxydation moyen du fer dépend de la pression partielle d'oxygène. Dans l'air, une partie du fer se trouve à l'état Fe^{4+} (spectroscopie Mossbauer).

L'étude détaillée de la stabilité de ces phases a permis de montrer que leur température de décomposition est d'autant plus élevée que la pression partielle d'oxygène est plus faible et la pression de vapeur d'eau plus élevée. On peut cependant obtenir une oxyapatite qui ne se décompose que vers 1 450° C.

SUMMARY

Composition and stability of apatites in the system $CaO - P_2O_5$ - Iron oxide - H_2O at high temperature

Experimental studies above 1,000° C have been aimed at a better understanding of the hydroxyapatite stability relations and of the apatite formation in phosphate bearing, steelmaking slags.

The decomposition temperatures of hydroxyapatite and calcium tetraphosphate have been established, under a total pressure of 1 atmosphere, as a function of the partial pressure of water vapour. This last parameter controls also the water content of hydroxyapatite in its stability field. The smallest water content above 1,100° C corresponds to the formula:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,8}O_{0,6}\square_{0,6}$$

(*) Extrait de la thèse de doctorat ès sciences présentée à l'Université de Paris VI, le 8 février 1972 (*Numéro d'enregistrement au C.N.R.S.* : AO 6568).

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6e)

Apatite crystals formed a high temperature (i. e. in slags), can contain up to 4 p. 100 iron oxide in the lattice.

The average oxidation state of iron depends upon the equilibrium oxygen partial pressure. In air, part of iron is in the shape of Fe^{4+} (Mossbauer spectroscopy).

The detailed study of the stability of these phases has shown that their decomposition temperature is increased by a lowering in the oxygen partial pressure and a raise of the water vapour partial pressure. However one can obtain an oxyapatite that decomposes only above 1,450° C.

I. — *INTRODUCTION*

Dans les laitiers phosphatés d'aciérie apparaissent, au cours du refroidissement, des phases à structure d'apatite. Leur formation aux dépens des phosphates tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ et tétracalcique $Ca_4P_2O_9$ n'est pas souhaitable pour l'utilisation des laitiers comme engrais.

Nous avons cherché à comprendre les relations de stabilité de ces phases. Une première partie de l'étude concerne le système $CaO - P_2O_5 - H_2O$ et l'hydroxyapatite à haute température, une deuxième partie présente l'influence de l'oxyde de fer sur les propriétés physiques et la stabilité des phases à structure d'apatite.

Ces études à haute température, effectuées avec des objectifs sidérurgiques, pourront peut-être permettre de mieux éclairer le comportement des phases à structure d'apatite à plus basse température pour des applications biologiques, par exemple.

2. ÉTUDES ANTÉRIEURES

a) Travaux concernant l'hydroxyapatite à haute température

Dans la littérature, le nombre d'investigations effectuées sur l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ au-dessus de 1 000° C est assez limité.

Quelques études assez anciennes [1] [2] [3] proposaient 1 520° C pour la décomposition de l'hydroxyapatite pure et 1 400° C pour sa décomposition en présence de chaux. La teneur minimale en eau pouvant s'abaisser jusqu'à 0,6 à 0,8 p. 100.

Wallaeys [4] (1952) a montré que l'hydroxyapatite peut être obtenue indifféremment par précipitation ou par réaction de phosphates en poudre en présence de vapeur d'eau.

Une méthode originale de dosage de l'eau a permis de montrer que, à 1 000° C, dans l'air atmosphérique, l'hydroxyapatite contient encore 1,66 p. 100 d'eau. Les diverses déterminations effectuées dans ce mémoire n'ont été que confirmées par les travaux plus récents et ont servi de point de départ à cette étude.

Trombe et Montel [5] sont parvenus récemment à obtenir une oxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6O$ en traitant sous vide une apatite carbonatée. Cette phase se décompose entre 1 000° et 1 100° C.

b) Travaux concernant les apatites contenant des oxydes de fer

Depuis fort longtemps (1887), des cristaux d'apatite ont été observés dans les laitiers d'aciérie Thomas. Ils présentaient la particularité de contenir de petites quantités d'oxydes de fer dans leur réseau. Trömel et coll. [6] [7] ont ainsi pu étudier les caractéristiques physiques de grandes aiguilles monocristallines d'apatites recueillies dans une poche de laitier refroidi lentement.

La composition à 1 400° C des phases à structure d'apatite contenant de l'oxyde de fer fut d'abord établie dans notre laboratoire [8]. Trömel, Fix et Bongers [9] [10] poursuivirent l'étude en déterminant, pour l'équilibre en présence de fer métallique, l'évolution de la solubilité du fer en fonction de la température.

3. MÉTHODE D'ÉTUDE ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

3.1. Généralités

La principale méthode employée est la méthode de la trempe ; des échantillons préparés par synthèse en phase solide sont chauffés à température constante dans une atmosphère contrôlée jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint entre les phases gazeuses et condensées. L'échantillon est ensuite trempé à la température ambiante et étudié par microscopie, diffraction de rayons X et, dans certains cas, analyse chimique, résonance magnétique nucléaire et spectroscopie Mossbauer. Pour l'étude de l'évolution de la quantité d'eau au cours du chauffage, certains résultats observés après trempe ont été contrôlés par thermogravimétrie.

3.2. Préparation des échantillons

Les produits utilisés sont des oxydes purs de qualité *pour analyses* : la chaux est desséchée à 1 350° C et le phosphate bicalcique décomposé à 900° C.

Ces produits sont pesés et mélangés dans les proportions désirées. Ils sont ensuite chauffés lentement jusqu'à leur température de frittage, broyés et homogénéisés, frittés à nouveau et rebroyés.

3.3. Dispositifs expérimentaux pour les expériences de trempe

Les fours à résistance de molybdène ont été décrits dans de précédentes publications [8] [11]. Le gradient de température dans la zone chaude du four est d'environ 2° C par centimètre. Les mélanges sont mis sous forme dense par un frittage ou une fusion préalable et chargés dans de petits creusets de platine rhodié (diamètre 4 mm). La chute de l'échantillon pour la trempe est provoquée par la fusion d'un petit fil de suspension en platine.

UNIV. LEIDEN BIBL.

3.4. Gaz utilisés

Les principaux paramètres étudiés concernant les gaz sont les pressions partielles de vapeur d'eau et d'oxygène :

— un ensemble présaturateur et saturateur en vapeur d'eau permet de fixer pH_2O avec une précision relative de 2 p. 100. Dans certains cas, des mélanges $CO_2 - H_2$ ont été utilisés pour obtenir une valeur de p_{H_2O} bien définie à température donnée ;

— pour dessécher les gaz, on utilise des colonnes successives de perchlorate de magnésium et d'anhydride phosphorique ;

— la pression partielle d'oxygène est réglée au moyen de mélanges $CO - CO_2$.

3.5. Étude thermogravimétrique

Une thermobalance du type McBain est utilisée. On enregistre le déplacement d'un petit barreau magnétique placé à l'extrémité inférieure du ressort de silice. Pour des échantillons de 1 g, la précision relative est d'environ 0,05 p. 100.

4. RÉSULTATS. PREMIÈRE PARTIE : SYSTÈME $CaO - P_2O_5 - H_2O$

4.1. Synthèse de l'hydroxyapatite

Différents mélanges de chaux et de pyrophosphate de calcium ont été portés à l'équilibre au-dessus de 1 100° C en atmosphère humide. Seuls les mélanges, dans lesquels le rapport molaire $\frac{CaO}{P_2O_5} = \frac{10}{3}$ sont constitués d'une seule phase : l'hydroxyapatite (*).

En tenant compte de la précision de nos déterminations, on a :

$$\frac{CaO}{P_2O_5} = 3{,}33 \pm 0{,}02$$

4.2. Stabilité

A haute température, et sous la pression atmosphérique, l'hydroxyapatite est le seul produit hydraté pour lequel le rapport molaire $\frac{CaO}{P_2O_5}$ est compris entre 3 et 4. En effet, dans ces conditions, même la phase liquide ne retient pas de quantités appréciables d'eau. On peut en déduire que la décomposition thermique dépend de la pression partielle de vapeur d'eau.

Si dans le système $CaO - P_2O_5 - H_2O$, à p_{H_2O} donnée et sous pression totale de 1 atmosphère, on projette les relations de phases sur le côté $CaO - P_2O_5$, on obtient le diagramme schématiquement représenté sur la figure 1.

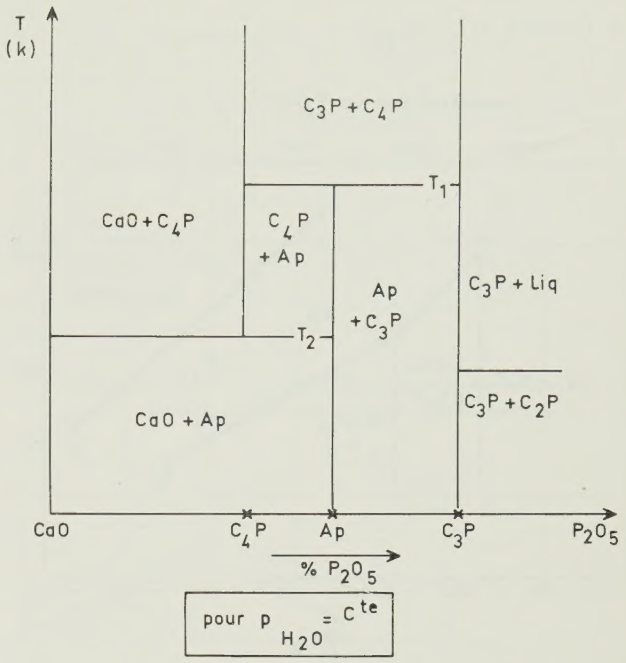


FIG. 1. — *Diagramme schématique de la projection sur le binaire* $CaO - P_2O_5$ *des relations de phases dans une partie du système* $CaO - P_2O_5 - H_2O$ *pour une pression partielle de vapeur d'eau donnée.*

A la température T_1, on a la réaction :

(1) hydroxyapatite $\leftrightarrows 2[Ca_3(PO_4)_2] + Ca_4P_2O_9 + x_1H_2O$ [1]

A la température T_2 :

(2) hydroxyapatite $+ 2\ CaO \leftrightarrows 3(Ca_4P_2O_9) + x_2H_2O$ [2]

Les résultats concernant les températures T_1 et T_2 en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I. — *Température de décomposition de l'hydroxyapatite en l'absence de chaux,* T_1, *ou en présence de chaux,* T_2, *pour diverses pressions partielles de vapeur d'eau.*

Gaz utilisés	P_{H_2O} en mm Hg	Température de décomposition	
		$T_1 \pm 10$ K	$T_2 \pm 10$ K
O_2 saturé en H_2O à 0°C	4,6	1598	
O_2 " " à 30°C	31,9	1699	
Mélange $\frac{CO_2}{H_2} = 9$	73,6	1750	1575
O_2 saturé en H_2O à 50°C	92,5	1758	
Mélange $\frac{CO_2}{H_2} = 1$	250,0	1793	
Vapeur d'eau pure	760,0	1838	1648

Notons que ces réactions (1) et (2) sont extrêmement lentes : vers 1 300° C, il faut plus de 5 jours pour transformer complètement un échantillon dense, de quelques

(*) *Au-dessus de 1 100° C,* CO_2 n'est plus fixe dans le réseau des apatites phosphocalciques pour $p_{CO_2} \leqslant 1$ atm. Dans ces conditions, la pression partielle de CO_2 des gaz ne joue donc pas de rôle dans la stabilité.

millimètres cubes, placé à une température légèrement différente de la température de transformation.

Sur la figure 2, on a tracé simultanément log pH_2O en fonction de $\frac{1}{T_1}$ et $\frac{1}{T_2}$.

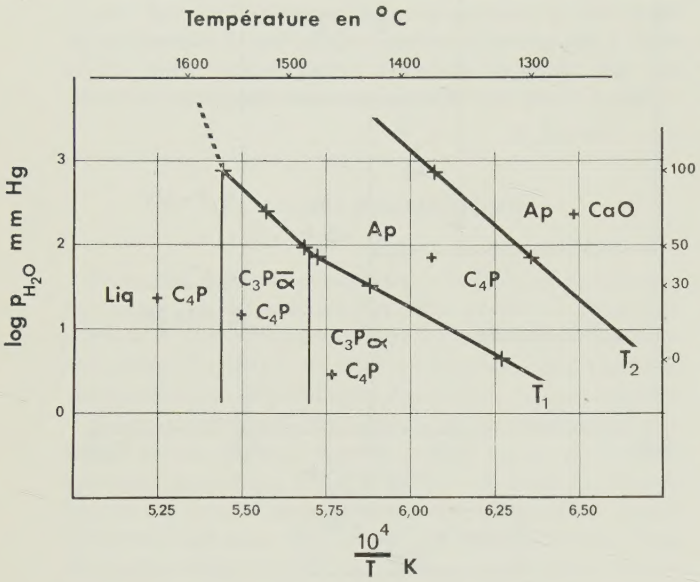


FIG. 2. — *Phases condensées présentes à l'équilibre dans des mélanges ayant un rapport molaire* $\frac{10}{3} < \frac{CaO}{P_2O_5} < 4$, *dans le système de coordonnées* $\log p_{H_2O} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Ap = hydroxyapatite.

a) **Échantillons dans lesquels** $\frac{10}{3} < \frac{CaO}{P_2O_5} < 4$ **(pourcentages molaires).** — L'état des phases condensées est directement indiqué sur la figure 2. Pour pH_2O donnée, les assemblages de phases sont :

— l'hydroxyapatite et la chaux à température inférieure à T_2,

— l'hydroxyapatite et le phosphate tétracalcique $Ca_4P_2O_9$ à température comprise entre T_2 et T_1,

— les phosphates $Ca_3(PO_4)_2$ et $Ca_4P_2O_9$ à température supérieure à T_1.

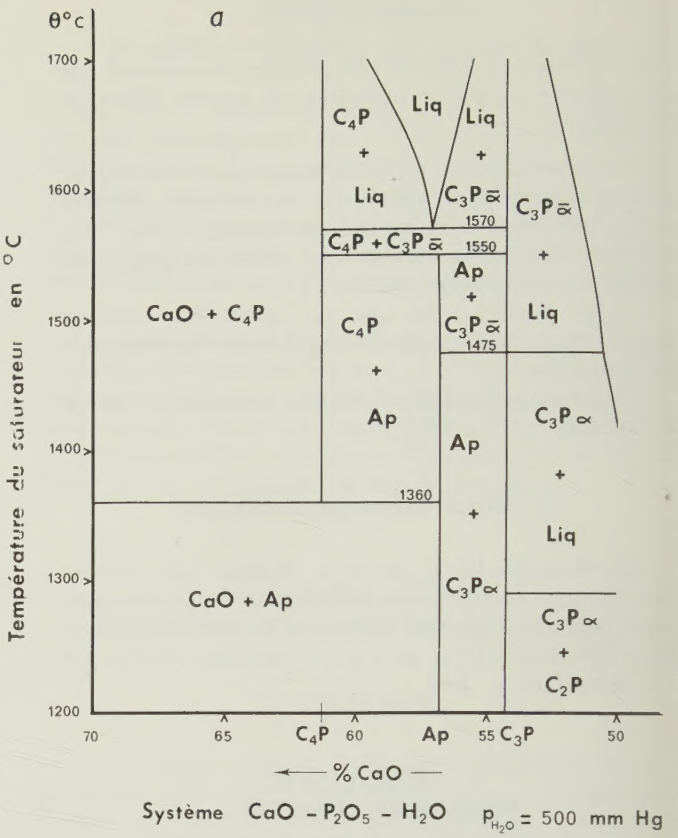
Ces phosphates peuvent laisser la place à un liquide si T_1 est supérieure à la température de l'eutectique du système binaire $CaO - P_2O_5$ (1 848 K).

Le liquide ainsi obtenu sous $p_{H_2O} = 1\,000$ mm Hg est sensiblement anhydre. La fusion congruente de l'hydroxyapatite ne peut donc pas être obtenue sous une pression totale de 1 atmosphère.

Rappelons [12] que le phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ se présente sous la forme α si $T < 1\,748$ K ou sous la forme $\bar{\alpha}$ si $T > 1\,748$ K. Le changement de pente observé dans la représentation $\log p_{H_2O} = f\left(\frac{1}{T_1}\right)$ pour $T_1 = 1\,748$ K permet d'estimer pour cette transformation :

$$Ca_3(PO_4)_2\alpha \leftrightarrows Ca_3(PO_4)_2\bar{\alpha}$$

$$\Delta H^0_{1\,748} = 17{,}5 \pm 3 \text{ kcal/mole}$$



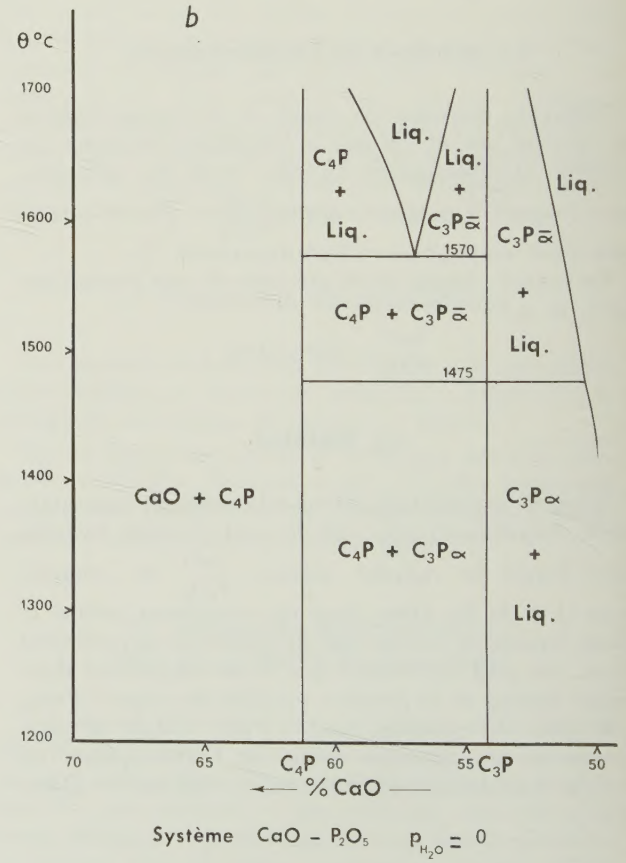


FIG. 3. — *Phases condensées de la partie riche en chaux du système* $CaO - P_2O_5$ *pour une pression partielle de vapeur d'eau donnée, et en atmosphère sèche.*

b) **Échantillons dans lesquels** $3 < \frac{CaO}{P_2O_5} < \frac{10}{3}$ — Dans ce cas, pour p_{H_2O} donnée, les phases condensées sont :

— l'hydroxyapatite et le phosphate tricalcique si la température est inférieure à T_1,

— les phosphates $Ca_3(PO_4)_2$ et $Ca_4P_2O_9$ ou un liquide si la température est supérieure à T_1.

Ces résultats permettent de tracer des diagrammes d'apparence binaire $CaO - P_2O_5$ pour les diverses pressions partielles de vapeur d'eau. A titre d'exemple, on a reporté sur la figure 3 le diagramme $p_{H_2O} = 500$ mm Hg et pour comparaison, celui du système $CaO - P_2O_5$ anhydre [12].

4.3. Dosage d'eau de l'hydroxyapatite

Wallaeys [4] a montré que l'hydroxyapatite contient encore à 900°-1 000° C, 1 mole d'eau par formule type. Ce résultat satisfaisait particulièrement certains cristallographes [13] qui repoussaient l'idée de composés mixtes, oxyapatites-hydroxyapatites. Or, par une étude thermogravimétrique, nous avons constaté que, au-dessus de 1 000° C, l'hydroxyapatite continue à perdre de l'eau, de façon réversible, sans pour autant se décomposer. Nous avons donc cherché à déterminer la quantité d'eau minimale qu'elle peut contenir.

Nous avons donc procédé comme suit :

— mise en équilibre de l'échantillon dans les conditions de température et pression de vapeur d'eau souhaitées ;

— refroidissement très rapide après avoir remplacé l'atmosphère du four par de l'argon sec pour éviter une reprise d'eau pendant la traversée des parties froides du four ;

— analyse de la quantité d'eau totale contenue dans l'échantillon par gravimétrie après substitution de F^- à OH^- (réaction avec CaF_2 en excès à 1 000° C) ou après décomposition thermique à 1 650° C. Ces ceux méthodes ont donné des résultats en excellent accord (cf. tableau II).

Quantité d'eau minimale nécessaire au maintien de la structure. — En utilisant les résultats de la détermination de la stabilité (fig. 2), les échantillons ont été portés, à pression de vapeur d'eau donnée, à une température légèrement inférieure à la température de décomposition.

Les mesures ont donc été faites respectivement à 1 440° C sous $p_{H_2O} = 55$ mm Hg et 1 504° C, sous $p_{H_2O} = 250$ mm Hg. Les résultats se trouvent dans les tableaux II et III.

Dans les deux cas, on trouve une teneur en eau de $0{,}77 \pm 0{,}05$ p. 100, alors que la formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ correspond à 1,8 p. 100.

On note que, à la précision de nos mesures près, cette quantité d'eau minimale ne varie pas entre 1 440° et 1 504° C.

Eau fixée à plus basse température. — Un échantillon refroidi dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau depuis la température maximale de stabilité et jusqu'à 1 000° C fixe de l'eau de façon réversible. L'évolution de cette eau suivie à la thermobalance est représentée sur la figure 4. Au-dessus de 1 100° C, la teneur en eau d'équilibre dans des conditions données est atteinte en des temps de l'ordre de quelques minutes pour un échantillon très compact de 1 g. Dans toutes les mesures, les paliers de températures sont de plusieurs heures.

TABLEAU II. — *Teneur en eau d'échantillons mis en équilibre avec* $p_{H_2O} = 55$ *mm* Hg.

Méthode de dosage d'eau	Décomposition thermique à 1650°C		Substitution F^- à OH^- à 1000°C		Thermobalance	
	% H_2O	Nbre de mesures	% H_2O	Nbre de mesures	% H_2O	Nbre de mesures
(1) Quantité d'eau minimale 1440°C	0,70 ± 0,10	4	0,77 ± 0,05	2		
(2) Eau totale à 1150°C	1,24 ± 0,15	3	1,24 ± 0,10	2		
Eau supplémentaire (2) - (1) entre 1440 et 1150°C	0,54 ± 0,25		0,47 ± 0,15		0,55 ± 0,20	5

TABLEAU III. — *Teneur en eau d'échantillons mis en équilibre avec* $p_{H_2O} = 250$ *mm* Hg.

	Dosage de l'eau par substitution de F^- à OH^- à 1000°C - % H_2O
(1) Quantité d'eau minimale à 1504°C	0,77 ± 0,05
(2) Eau totale à 1150°C	1,36 ± 0,10
Eau supplémentaire (2) - (1) entre 1504 et 1150°C	0,59 ± 0,15

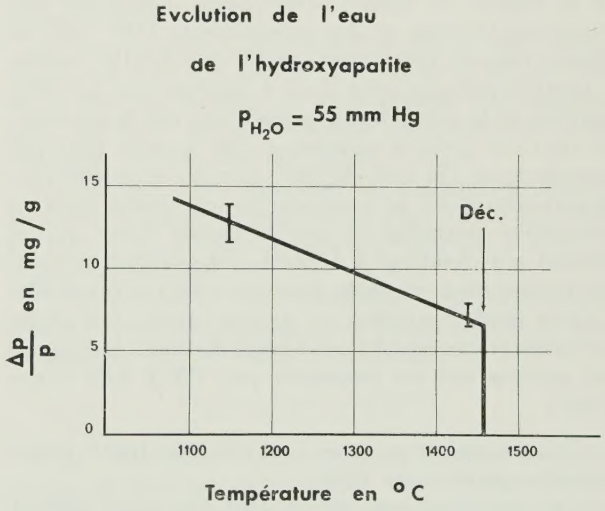


FIG. 4. — *Variation de poids d'un échantillon d'hydroxyapatite pure en fonction de la température sous* $p_{H_2O} = 55$ *mm* Hg. *A 1 460° C, trois phases condensées existent à l'équilibre : l'hydroxyapatite, le phosphate tricalcique et le phosphate tétracalcique. Au-dessus de 1 460° C, ne subsistent que les phosphates anhydres* 3 $CaO.P_2O_5$ *et* 4 $CaO.P_2O_5$.

On trouve que, en moyenne, l'hydroxyapatite fixe, entre sa température de décomposition et 1 100° C, 0,19 ± 0,05 p. 100 d'eau par 100° C d'abaissement de température. Cette fixation d'eau est parfaitement réversible et reproductible : pour chaque palier de température, l'équilibre a été atteint des 2 côtés. Ces résultats obtenus à la thermobalance sont en bon accord avec ceux obtenus par différence entre analyses d'échantillons trempés à partir de 2 températures différentes (tableau II).

En dessous de 1 100° C, l'évolution de l'eau, lors d'un changement des conditions d'équilibre, devient beaucoup plus lente. On retrouve cependant, pour un échantillon mis en équilibre à 1 000° C sous $p_{H_2O}=55$ mm Hg, une teneur en eau de 1,6 p. 100. Ce résultat avait été obtenu par Wallaeys [4] en partant de l'hydroxyapatite préparée par précipitation à température ordinaire et chauffée à 1 000° C.

4.4. Étude de la mobilité de l'eau dans le réseau de l'hydroxyapatite

Nous avons vu que, au-dessus de 1 100° C, dans le domaine (T, p_{H_2O}) de stabilité de l'hydroxyapatite, une partie de l'eau peut partir de façon réversible. Le départ du reste de l'eau ne se produit que lors de la décomposition du produit en phosphates anhydres.

Pour vérifier si dans les produits ramenés à température ambiante on peut distinguer deux types d'eau ayant des mobilités différentes, nous avons étudié (*) la mobilité des protons par résonance magnétique nucléaire.

Ces expériences ont montré qu'un échantillon ne contenant que la quantité minimale d'eau et un échantillon contenant en plus de l'eau absorbée de façon réversible, présentent tous deux le même spectre RMN. On observe une courbe d'adsorption de forme gaussienne et de largeur 0,9 Gauss. Cette courbe correspond très vraisemblablement à des groupements OH^- liés au réseau, mais de façon moins rigide que de OH^- acides.

Cette expérience tend donc à montrer que les OH^- sont liés de la même façon quelle qu'en soit la quantité, en tout cas jusqu'à concurrence de 1 mole H_2O par formule type. On sait, en effet, que des quantités plus importantes d'eau ne peuvent être introduites dans un échantillon cristallisé et que le départ d'eau qui se produit par chauffage à 1 000° C d'un produit préparé par précipitation en phase aqueuse, n'est pas réversible.

Cette étude complète, en quelque sorte, une étude par Little et Casciani [14] sur l'émail des dents humaines. Ces auteurs ont pu distinguer par RMN trois types d'eau :

— un premier type qu'on peut ôter vers 100° C et qui est échangeable avec H_2O,

— un deuxième type qu'on peut ôter entre 100° et 900° C,

— un troisième type qu'on peut ôter au-dessus de 900° C.

(*) Avec l'aide de Mme Doremieux et de MM. Livage et Vivien à qui nous tenons à exprimer tous nos remerciements.

Ceci confirme donc que, au-dessus de 900° C, l'eau qui peut être absorbée de façon réversible, d'une part, et l'eau indispensable au maintien de la structure, d'autre part, ne sont pas discernables.

La facilité avec laquelle la teneur en eau atteint sa valeur d'équilibre à haute température, dans un échantillon même massif est en bon accord avec les observations du comportement de type zéolitique des échanges d'ions dans les canaux de la structure.

Variation des propriétés physiques avec la teneur en eau. — Nos résultats, concernant une hydroxyapatite contenant 0,7 p. 100 d'eau préparée par mise en équilibre à 1 400° C sous $p_{H_2O} = 30$ mm Hg, sont comparés à ceux concernant des apatites ayant des teneurs en eau différentes.

TABLEAU IV. — *Influence de la teneur en eau sur les paramètres cristallins et l'indice de réfraction de l'hydroxyapatite.*

	Paramètres cristallins		Indice de réfraction
	a (Å)	c (Å)	
Hydroxyapatite sensiblement stoechiométrique % H_2O ≤ 1,8 - réf. [5, 15]	9,421 ± 0,002	6,882 ± 0,002	n_ω = 1,650 n_ε = 1,646
Hydroxyapatite % H_2O = 0,7 (nos résultats)	9,407 ± 0,005	6,880 ± 0,005	n = 1,635 ± 0,004
Oxyapatite faiblement hydroxylée réf. [5]	9,402 ± 0,003	6,883 ± 0,003	

Le comportement de l'eau dans l'hydroxyapatite calcique est à rapprocher de celui de l'hydroxyapatite strontique étudié par Negas et Roth [16]. Le départ de l'eau au-dessus de 1 000° C provoque une contraction continue des paramètres cristallins de ce composé $Sr_{10}P_6O_{24}(OH)_y$:

« a » passe de 9,765 à 9,723 Å,
« b » passe de 7,280 à 7,263 Å.

Ces auteurs n'ont cependant pas contrôlé la pression partielle de vapeur d'eau et n'ont étudié que l'influence de la température à pression totale constante.

Pour les solutions solides hydroxyapatite-oxyapatite strontiques, Kreidler et Hummel [17] ont proposé comme formule :

$$Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x\square_x \quad \text{avec} \quad 0 \leqslant x \leqslant 1$$

Ce type de formule a été également retenu par Trombe et Montel [5] pour l'hydroxyapatite calcique :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x\square_x$$

Nous avons trouvé à haute température $x \leqslant 0,6$.

4.5. Stabilités comparées : Hydroxyapatite-Apatite carbonatée (sans fluor) et Hydroxyapatite-Fluorapatite

A haute température, nous n'avons pu mettre en évidence aucune formation d'apatite carbonatée, ni même de fixation de CO_2 dans l'hydroxyapatite. Notons

que Biggar [18] dans son étude du système $Ca(OH)_2 - CaCO_3 - Ca_3(PO_4)_2$ sous une pression de 1 000 bar dans le domaine de température 600°-950° C a trouvé que c'est l'hydroxyapatite presque pure qui est en équilibre avec $CaCO_3$.

Dans les conditions habituelles de pression, le déplacement à haute température de l'eau par le fluor est extrêmement facile. Cette réaction, étudiée par Wallaeys [4], a été utilisée dans le dosage d'eau des hydroxyapatites. La comparaison des quantités d'eau dégagées lors de la substitution par CaF_2 et par décomposition thermique confirme que la réaction est totale. Cependant, la réaction de l'eau sur la fluorapatite en présence de chaux :

$$\text{fluorapatite} + CaO + H_2O \leftrightarrows \text{hydroxyapatite} + CaF_2$$

dépend de la fugacité de l'eau dans le système.

Il n'est donc pas surprenant que, pour des pressions de l'ordre de 1 000 bar, dans le système $Ca(OH)_2 - CaF_2 - Ca_3(PO_4)_2 - H_2O$, Biggar [19] ait trouvé que c'est une apatite mixte, contenant 60 p. 100 d'hydroxyapatite qui cristallise à partir d'un liquide riche en CaF_2.

5. RÉSULTATS. DEUXIÈME PARTIE : APATITES CONTENANT DE L'OXYDE DE FER

5.1. Analyses des phases obtenues

Les synthèses réalisées en phase solide ont permis d'obtenir à 1 400° C, pour toutes les pressions partielles d'oxygène, une phase pure d'apatite contenant environ 4 p. 100 d'oxydes de fer.

Les compositions exactes sont données dans le tableau V.

TABLEAU V. — *Composition des apatites contenant de l'oxyde de fer stables à 1 400° C.*

Atmosphères utilisées	P_{H_2} 1400°C	Compositions ± 0,4 % en poids			
		CaO	P_2O_5	FeO	Fe_2O_3
air + H_2O	0,21	55,5	40,5	~ 0	4,0
$\frac{CO_2}{CO} = 8$ ou $\frac{CO_2}{H_2} = 9$	$10^{-6,8}$	55,1	40,7	2,2	2,0
$\frac{CO_2}{CO} = \frac{1}{2}$ ou $\frac{CO_2}{H_2} = 1$	$10^{-9,2}$	54,9	40,3	2,7	1,6

Les résultats des analyses d'H_2O seront exposés lors de l'examen de chaque domaine de pression partielle d'oxygène, après l'étude de la stabilité.

a) **Rapport $\frac{CaO}{P_2O_5}$.** — Ce rapport $\frac{CaO}{P_2O_5}$ demeure toujours bien défini : pas de solutions solides pour une pression partielle d'oxygène et une teneur en fer données. En pourcentages molaires, on a :

$$\frac{CaO}{P_2O_5} = 3{,}43 \pm 0{,}05$$

pour environ 4 p. 100 d'oxydes de fer (à rapprocher de $\frac{CaO}{P_2O_5} = 3{,}33$ pour l'hydroxyapatite pure).

b) **Teneur en oxyde de fer.** — La teneur maximale en fer qui peut entrer en solution solide demeure toujours assez faible. Elle est fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Influence de p_{O_2}. — La solubilité croît légèrement quand la pression partielle d'oxygène décroît. Ceci apparaît sur le tableau V : vers 1 400° C, la teneur maximale en fer passe de 2,8 p. 100 dans l'air humide à 3,2 p. 100 pour $p_{O_2} = 10^{-9}$ atm $\left[\frac{CO_2}{CO} = \frac{1}{2}\right]$.

Influence de la température. — Dans l'air contenant de la vapeur d'eau, la solubilité passe de 2,8 p. 100 à 1 400° C à 1,4 p. 100 à 1 455° C et devient nulle à 1 490° C. Pour les faibles valeurs de la pression partielle d'oxygène, Fix et Bongers [20] ont étudié la composition des cristaux précipités dans un mélange :

$$CaO - P_2O_5 - \text{oxyde de fer}$$

au moyen d'un micro-analyseur à sonde électronique. Ils ont trouvé la même dépendance de la solubilité maximale du fer en fonction de la température ; celle-ci passe de 4 p. 100 vers 1 100° C à 3,2 p. 100 vers 1 500° C.

5.2. Étude du fer dans le réseau de l'apatite (dans l'air ou l'oxygène)

L'analyse chimique classique par voie humide montre que, après mise en solution, tout le fer est à l'état Fe^{3+} dans les échantillons préparés à haute température dans l'air ou l'oxygène. Les substitutions de Fe^{3+} en position de Ca^{2+} ou de P^{5+} paraissent assez peu vraisemblables *a priori*.

Un comportement plus oxydant que ce qui correspondrait à Fe^{3+} n'a pas pu être mis en évidence : lors de la mise en solution de l'échantillon, une quantité titrée de Fe^{2+}, ajoutée à l'acide chlorhydrique avant l'attaque, se retrouve inchangée.

L'étude par effet Mossbauer (*) a permis de mettre en évidence que environ la moitié des ions *fer* se trouve à l'état Fe^{4+}, le reste du fer, réparti dans 2 sites, se trouve à l'état Fe^{2+}.

Ce résultat est en bon accord avec l'analyse chimique puisque l'état d'oxydation qui s'établit lors de la mise en solution est Fe^{3+} selon la réaction :

$$Fe^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow 2\,Fe^{+3}.$$

Pour déterminer avec certitude quelles positions occupe le fer dans la structure, des études cristallographiques beaucoup plus développées sont nécessaires. Cependant, on peut proposer une hypothèse vraisemblable, basée sur la chimie cristalline des apatites :

(*) Nous remercions M. le Professeur Janot d'avoir accepté de faire cette étude.

Kreidler et Hummel [21] ont tracé (fig. 5), dans les coordonnées *rayon ionique* (*) *de l'ion en position de* Ca^{++} en fonction du *rayon ionique de l'ion en position* P^{5+}, le domaine de stabilité des fluorapatites. Celui des hydroxyapatites en est certainement peu différent.

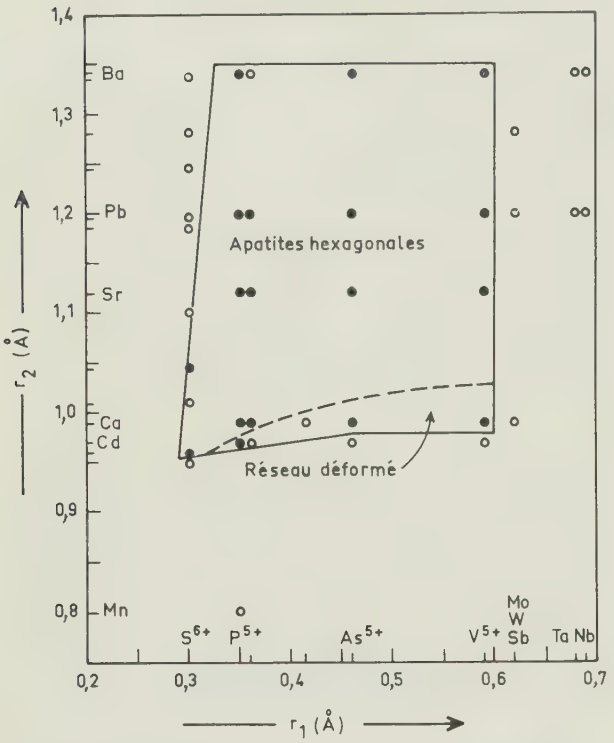


FIG. 5. — *Le domaine de la stabilité de la structure de la fluorapatite d'après* KREIDLER *et* HUMMEL [21]. *Les cercles pleins représentent des apatites, les cercles vides des combinaisons d'ions ne donnant pas d'apatite. Les rayons ioniques sont pris d'après* AHRENS.

Substitutions possibles pour Fe^{4+}. — On peut prévoir que, du simple point de vue de rayon ionique, la substitution de Fe^{4+} à P^{5+} est envisageable dans des apatites calciques. En effet, le rayon ionique de Fe^{4+} (trouvé par extrapolation) est de l'ordre de 0,59 Å. Il est donc comparable à celui de V^{5+} (0,59 Å) qui donne des apatites calciques dont le réseau est distordu par rapport au réseau hexagonal.

La compensation des charges pourrait se faire par des défauts de OH^-, comme nous l'avons vu pour l'hydroxyapatite pure. Un argument, dans ce sens, pourrait être relevé dans les teneurs en eau encore plus faibles observées en atmosphère oxydante (0,4 à 0,5 p. 100 de H_2O ; voir plus loin).

Substitutions possibles pour Fe^{2+}. — La figure 5 permet de prévoir qu'il ne peut exister d'apatite avec substitution complète des Fe^{2+} (rayon ionique 0,74 Å), en position de Ca^{2+} ($r = 0,99$ Å).

(*) Tous les rayons ioniques sont pris d'après Ahrens [26].

Cependant, des substitutions partielles sont envisageables. Elles ont été observées dans le cas du magnésium Mg^{2+} ($r = 0,67$ Å) et du nickel Ni^{2+} ($r = 0,69$ Å) [21] [23]. Les solubilités respectives de MgO et NiO sont respectivement de 9 et 7,5 moles p. 100.

La formule proposée pour l'hydroxyapatite contenant du fer en atmosphère oxydante serait donc :

$$\left[Ca^{2+}_{9,75}Fe^{2+}_{0,25}\right]\left[P^{5+}_{5,75}Fe^{4+}_{0,25}\right]O^{2-}_{24}(OH)^{-}_{1,75}$$

Elle pourrait présenter en plus des défauts de $(OH)^-$ comme l'hydroxyapatite pure à haute température.

Ces propositions ne doivent toutefois constituer qu'une hypothèse de travail, lors d'études plus fines de la structure.

5.3. Propriétés des apatites contenant de l'oxyde de fer

a) **Paramètres cristallographiques.** — Les paramètres de la maille cristalline varient peu lors de l'introduction du fer (tableau VI) :

TABLEAU VI. — *Comparaison des paramètres cristallins* a *et* c *et de l'indice de réfraction* n *des apatites après synthèse à 1 400° C.*

	Hydroxyapatite P_{H_2O} = 32 mm Hg	Apatite contenant de l'oxyde de fer	
		air (+ H_2O) P_{H_2O} = 32 mm Hg	$P_{O_2} = 10^{-9}$
a + 0,005 Å	$9,40_7$	$9,41_1$	$9,39_4$
c + 0,005 Å	$6,88_0$	$6,90_5$	$6,94_2$
n + 0,004	1,635	1,652 (2 % Fe_2O_3) 1,664 (4 % Fe_2O_3)	1,660

On peut considérer, comme peu significative à la précision de nos mesures près, la variation du paramètre « *a* ». Par contre, « *c* » augmente légèrement lors de l'introduction d'oxyde de fer, surtout pour les faibles pressions partielles d'oxygène.

b) **Propriétés optiques.** — La couleur des échantillons massifs est l'ocre brun, plus ou moins foncé. Cette coloration et l'indice de réfraction augmentent avec la teneur en oxyde de fer (tableau VI). La variation des indices, en fonction de l'orientation du cristal, est trop faible pour être mesurée. Les échantillons contenant environ 4 p. 100 d'oxyde de fer présentent tous, en lumière polarisée, une coloration bleue de polarisation anormale.

Stabilité des apatites contenant des oxydes de fer. — On doit ici distinguer la stabilité en atmosphère sèche ou en atmosphère humide. En effet, dans ce dernier cas, la température de décomposition dépend de la pression partielle de vapeur d'eau comme pour l'hydroxyapatite pure étudiée plus haut. Les résultats sont résumés dans le tableau VII.

TABLEAU VII. — *Stabilité des apatites contenant des oxydes de fer.*

Atmosphère	Température de décomposition ± 10°C	
	Atmosphère sèche	Atmosphère humide $\theta_{déc.} = f(p_{H_2O})$
$\frac{CO_2}{CO} = \frac{1}{2}$ au voisinage de l'équilibre avec le fer	1450	$\theta_{déc.} \geq 1450$ exemple : $\theta_{déc.} = 1530$ pour $p_{H_2O} = 250$ mm Hg
$\frac{CO_2}{CO} = 8$	1400	$\theta_{déc.} \geq 1400$ exemple : $\theta_{déc.} = 1490$ pour $p_{H_2O} = 73$ mm Hg
Air ou oxygène	Instables dans le domaine étudié $\theta > 1300$°C	$\theta_{déc.} = 1415$ pour $p_{H_2O} = 4,5$ mm Hg " = 1450 " " = 31,6 " " = 1487 " " = 92,5 "

c) **En atmosphère sèche.** — Des apatites contenant des oxydes de fer, mais ne contenant pas d'eau du tout peuvent être stables à haute température. Elles ont été obtenues après mise en équilibre dans une atmosphère sèche sous une faible pression partielle d'oxygène. L'absence de H_2O et de CO_2 dans ces corps a été contrôlée par décomposition thermique à 1 650° C. Leur température maximale d'existence est d'autant plus élevée que la proportion de Fe^{2+} est plus grande (tableau VII). En atmosphère oxydante, nous ne sommes pas parvenus à réaliser la synthèse d'une oxyapatite (température des essais supérieure à 1 300° C).

d) **En atmosphère humide.** — La présence d'eau ne fait qu'augmenter la stabilité des apatites contenant des oxydes de fer. La température de décomposition est une fonction croissante de la pression de vapeur d'eau du gaz. Si on compare ces produits à l'hydroxyapatite (tableaux I et VII), on constate que, dans tous les cas, la présence d'oxydes de fer augmente la stabilité. Pour plus de clarté, on a reporté sur la figure 6 la température de décomposition de l'apatite contenant des oxydes de fer en atmosphère oxydante et pour comparaison, les résultats concernant l'hydroxyapatite pure (T_1). On note que les deux courbes se rejoignent vers 1 490° C puisque, à cette température, on ne peut plus dissoudre de fer dans le réseau pour les fortes valeurs de p_{O_2}.

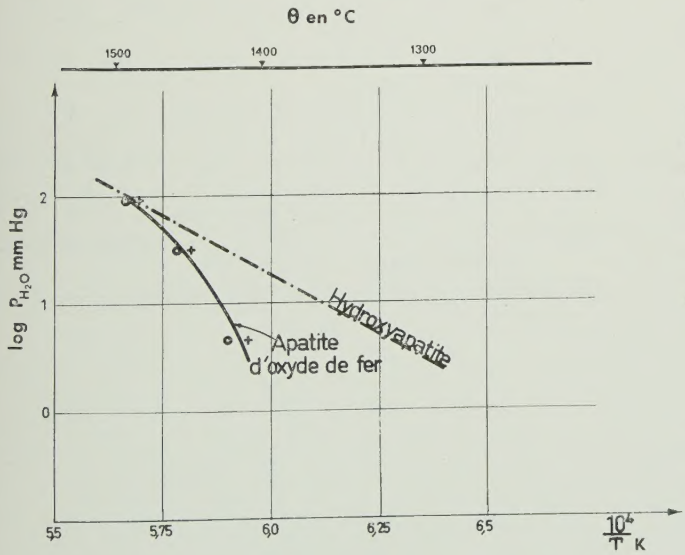


FIG. 6. — *Comparaison des conditions de décomposition de l'hydroxyapatite avec celles de l'apatite contenant de l'oxyde de fer en solution solide, dans l'air.*

Pour une même valeur de p_{H_2O}, les apatites contenant des oxydes de fer ont des teneurs en eau plus faibles (comparer les tableaux II et III, d'une part, VIII, d'autre part).

TABLEAU VIII. — *Teneurs en eau des apatites contenant des oxydes de fer.*

	Teneurs en eau ± 0,10 %
$\frac{CO_2}{CO} = \frac{1}{2}$	$p_{H_2O} = 240$ mm Hg { 0,52 % à 1400°C 0,99 % à 1180°C
air	$p_{H_2O} = 55$ mm Hg { 0,40 % à 1415°C 0,48 % à 1150°C

e) **Discussion.** — Il est intéressant de comparer ces résultats obtenus sur des échantillons mis en équilibre à haute température avec les observations faites à l'ambiante, en solution aqueuse ou dans les assemblages de roches.

Dans les expériences effectuées à haute température, la solubilité de l'oxyde de fer croît lorsque la température s'abaisse ; d'autre part, les apatites contenant de l'oxyde de fer sont plus stables que l'hydroxyapatite pure à pression partielle de vapeur d'eau donnée.

Il faut se garder d'extrapoler ces résultats en dessous de 1 100° C. En effet :

— en solution aqueuse, la présence d'ions *fer* tend à empêcher la précipitation de phosphates à structure d'apatite,

— dans les apatites naturelles, on n'a pas signalé de présence de fer dans le réseau [24] [25], bien que ces phosphates soient souvent présents comme constituants accessoires des minerais de fer.

CONCLUSIONS

6.1. Système $CaO - P_2O_5 - H_2O$

Les études au-dessus de 1 000° C dans le système $CaO - P_2O_5 - H_2O$ ont permis de montrer que :

— l'hydroxyapatite calcique a une composition bien définie en ce qui concerne le rapport $\frac{CaO}{P_2O_5}$,

— sa température de décomposition est fonction de la pression partielle de vapeur d'eau. Cette fonction est différente suivant qu'on est ou non en présence d'un excès de chaux. Les deux types de réactions sont alors :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightleftarrows 2\,Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + H_2O$$

et

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2\,CaO \rightleftarrows 3\,(Ca_4P_2O_9) + H_2O$$

A partir des courbes représentatives de ces équilibres, en fonction de p_{H_2O} et de la température, on déduit les diagrammes pseudo-binaires $CaO - P_2O_5$ pour diverses valeurs de p_{H_2O}.

A $p_{H_2O} = Cte$, la teneur en eau diminue quand la température s'élève. Une teneur en eau minimale est cependant nécessaire au maintien de la structure au-dessus de 1 100° C. Si on choisit comme formule $Ca_{10}(PO_4)_6OH_{2-2x}O_x\square_x$, on a $x \leqslant 0{,}6$.

Dans le domaine de stabilité de l'hydroxyapatite, une légère diminution des paramètres cristallographiques accompagne le départ de l'eau.

L'étude par RMN permet de montrer que, sur des échantillons ramenés à température ordinaire, on ne peut distinguer de différence entre la mobilité des protons de ces types d'eau : eau indispensable au maintien de la structure et eau fixée à plus basse température.

6.2. Système $CaO - P_2O_5$ — oxyde de fer — H_2O

On peut incorporer environ 4 p. 100 d'oxyde de fer dans le réseau de l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Les paramètres cristallins sont peu affectés par cette légère modification de composition.

L'état d'oxydation moyen du fer varie avec la pression partielle d'oxygène, depuis le fer trivalent pur pour $p_{O_2} = 1$ atm, jusqu'à des mélanges comportant, de façon prédominante, du fer divalent pour les valeurs de p_{O_2} voisines de l'équilibre avec le fer métallique.

La teneur maximale en fer qui peut entrer dans le réseau croît légèrement quand la température s'abaisse et quand la pression partielle d'oxygène devient plus faible (plus forte proportion de Fe^{2+}).

L'étude par effet Mossbauer montre que, en atmosphère oxydante, le fer trivalent donné comme résultat par l'analyse chimique correspond, dans le réseau, à des proportions égales de Fe^{4+} et Fe^{2+}.

On trouve, comme pour l'hydroxyapatite pure, une dépendance entre la température de décomposition et la pression partielle de vapeur d'eau. La stabilité, toujours supérieure à celle de l'hydroxyapatite, croît lorsqu'on augmente la proportion de Fe^{2+}.

On a également pu obtenir une apatite stable, jusqu'à 1 450° C, en atmosphère sèche (oxyapatite), pour les faibles pressions d'oxygène.

Pour favoriser la formation de phosphates n'ayant pas la structure des apatites dans les laitiers, il faut donc effectuer le refroidissement dans des conditions aussi oxydantes et anhydres que possible. Les moyens d'action possible seront envisagés de façon plus détaillée après l'étude plus complète des relations de phases dans le système $CaO - P_2O_5$ — oxyde de fer — H_2O qui fera l'objet d'une prochaine publication.

REMERCIEMENTS. — L'auteur tient à exprimer ses remerciements à MM. J. BÉNARD et G. MONTEL pour les orientations fructueuses qu'ils ont proposées au cours de ce travail.

* * *

BIBLIOGRAPHIE

[1] SCHLEEDE (A.), SCHMIDT (W.), KINDT (H.). — *Ztschr. Elektrochem.*, 1932, *38*, 633-641.
[2] BREDIG (M. A.), FRANCK (H. H.), FÜLDNER (H.). — *Ztschr. Elektrochem.*, 1933, *39*, 959-969.
[3] EISENBERGER (S.), LEHRMAN (A.), TURNER (W. D.). — *Chem. Rev.*, 1940, *26*, 257-296.
[4] WALLAEYS (R.). — *Ann. Chim.*, 1952, *7*, 808-848.
[5] TROMBE (J. C.), MONTEL (G.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1971, *273*, série C, 462-465.
[6] TRÖMEL (G.), ZAMINER (C.). — *Archiv für das Eisenhütt.*, 1959, *30*, 205-209.
[7] TRÖMEL (G.), GÖRL (E.), FRITZE (H. W.). — *Archiv für das Eisenhütt.*, 1965, *36*, 327-331.
[8] RIBOUD (P. V.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1966, *263*, série C, 1054-1057.
[9] TRÖMEL (G.), FIX (W.), BONGERS (V.). — *Archiv für das Eisenhütt.*, 1969, *40*, 813-819.
[10] BONGERS (V.). — *Thèse*, Clausthal, 1967.
[11] RIBOUD (P. V.). — *Bull. Soc. Chim.* (n° spécial), 1968, 1701-1703 ; *C. R. Acad. Sci.*, 1969, *269*, série C, 691-694.
[12] TRÖMEL (G.), FIX (W.). — *Archiv. für das Eisenhüttenw.*, 1961, *32*, 209-212.
[13] MC CONNEL (D.). — *Am. Mineral.*, 1937, *22*, 977.
[14] LITTLE et CASCIANI. — Cité par W. VON DER LUGT et W. J. CASPERS. Int. Symposium on structural properties of hydroxyapatite and related compounds, N. B. S., 1968.
[15] YOUNG (R. A.), SUDARSANAN (K.), MAC KEE (P. E.). — Colloque Int. phosphate minéraux solides, Toulouse, mai 1967, p. 114-117.
[16] NEGAS (T.), ROTH (R. S.). — *J. of Research N. B. S.*, 1968, *72* A, 783-787.
[17] KREIDLER (E. R.), HUMMEL (F. A.). — *Inorg. Chemistry*, 1967, *6*, 884-891.
[18] BIGGAR (G. M.). — *Mineral. Mag.*, 1969, *37*, 75-82.
[19] BIGGAR (G. M.). — *Mineral. Mag.*, 1967, *12*, 539-564.
[20] FIX (W.), BONGERS (V.). — *Microchim. Acta*, 1968, suppl. 11, 155-163.
MALISSA (H.), JUTTE (W.). — *Microchim. Acta*, 1968, suppl. 11, 164-177.
[21] KREIDLER (E. R.), HUMMEL (F. A.). — *Am. Mineral.*, 1970, *55*, 170-184.
[22] GRISAFE (D. A.), HUMMEL (F. A.). — *Am. Mineral.*, 1970, *55*, 1131-1145.
[23] COCKBAIN (A. G.). — *Mineral. Mag.*, 1968, *36*, 654-660.
[24] YOUNG (E. J.), MYERS (A. T.), MUNSON (E. L.). — U. S. Geol. Surv., Prof. Pap., 1969, n° 650-D, 84-93.
[25] PAULICK (J.), NEWESELY (H.). — *Neues Jarhb. Mineral., Monatsh.*, 1968, *7*, 224-225.
[26] AHRENS (L. H.). — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1952, p. 1.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. — LAVAL